

14.09.00

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 03 OCT 2000

WIPO PCT

JP00/6304

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

1999年 9月16日

出 願 番 号
Application Number:

平成11年特許願第261391号

出 願 人
Applicant (s):

日立化成工業株式会社

4

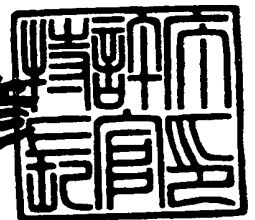
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 6月16日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤 隆彦



出証番号 出証特2000-3045249

【書類名】 特許願

【整理番号】 11102900

【提出日】 平成11年 9月16日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08G 77/00
~~C08L 63/00~~
C08F 8/12
H01L 21/31

【発明の名称】 組成物、その組成物を用いた低誘電率膜の形成方法、低誘電率膜及びその低誘電率膜を有する電子部品

【請求項の数】 13

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社 山崎事業所内

【氏名】 成田 武憲

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社 山崎事業所内

【氏名】 森嶋 浩之

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社 山崎事業所内

【氏名】 野部 茂

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社 山崎事業所内

【氏名】 榎本 和宏

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式

会社 山崎事業所内
【氏名】 桜井 治彰
【発明者】
【住所又は居所】 茨城県日立市東町四丁目 1 3 番 1 号 日立化成工業株式
会社 山崎事業所内

【氏名】 寺田 信子
【特許出願人】
【識別番号】 000004455
【氏名又は名称】 日立化成工業株式会社

【代理人】
【識別番号】 100071559
【弁理士】
【氏名又は名称】 若林 邦彦
【電話番号】 03-5381-2409

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 010043
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 組成物、その組成物を用いた低誘電率膜の形成方法、低誘電率膜及びその低誘電率膜を有する電子部品

【特許請求の範囲】

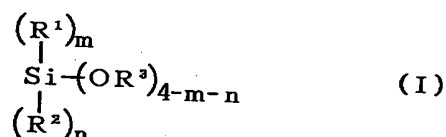
【請求項 1】 (a) 熱分解性ポリマー及び (b) シロキサンオリゴマーが (c) 有機溶剤に均一に溶解してなる組成物。

【請求項 2】 (a) 熱分解性ポリマー、 (b) シロキサンオリゴマー及び (c1) (a) と (b) の両方が溶解する有機溶剤を含んでなる組成物。

【請求項 3】 (b) シロキサンオリゴマーが、非加水分解性の有機基を有する化合物である請求項 1 又は 2 記載の組成物。

【請求項 4】 (b) シロキサンオリゴマーが、下記一般式 (I)

【化 1】



(式中、 R^1 及び R^2 は同一または相異なる非加水分解性基を示し、 R^3 は炭素数 1～6 のアルキル基を示し、 m 及び n は $0 \leq m+n \leq 3$ を満たすように選ばれる 0～3 の整数である)

で表されるアルコキシシラン類の加水分解縮合物である請求項 1、2 又は 3 記載の組成物。

【請求項 5】 (a) 熱分解性ポリマーが、空気気流下、30℃以下から昇温速度 20℃/min で熱重量分析を行った時の、150℃の重量に対する 250℃における重量減少が 5%未満のポリマーである請求項 1、2、3 又は 4 記載の組成物。

【請求項 6】 (a) 熱分解性ポリマーが、空気気流下、30℃以下から昇温速度 20℃/min で熱重量分析を行った時の、150℃の重量に対する 400℃における重量減少が 80%以上であるポリマーである請求項 1、2、3、4 又は

5 記載の組成物。

【請求項 7】 (a) 熱分解性ポリマーが、フッ素を含まないポリマーである請求項 1、2、3、4、5 又は 6 記載の組成物。

【請求項 8】 (a) 熱分解性ポリマーが、メタクリル系ポリマー又はアクリル系ポリマーである請求項 1、2、3、4、5、6 又は 7 記載の組成物。

【請求項 9】 請求項 1、2、3、4、5、6、7 又は 8 記載の組成物を基材に塗布し、熱分解性ポリマーとシロキサンオリゴマーが均一に相溶した複合膜を形成した後、加熱により、シロキサンオリゴマーの縮合反応と熱分解性ポリマーの除去を行うことを特徴とする低誘電率膜の形成方法。

【請求項 10】 請求項 1、2、3、4、5、6、7 又は 8 記載の組成物を基材に塗布し、熱分解性ポリマーとシロキサンオリゴマーが均一に相溶した複合膜を形成した後、熱分解性ポリマーが残存する状態でシロキサンオリゴマーを架橋させる第一の加熱工程と、熱分解性ポリマーを除去する第二の加熱工程を行うことを特徴とする低誘電率膜の形成方法。

【請求項 11】 第一の加熱工程の温度が 80～350℃で、第二の加熱工程の温度が 350～500℃である請求項 10 記載の低誘電率膜の形成方法。

【請求項 12】 請求項 9～11 記載の低誘電率膜の形成方法によって形成される低誘電率膜。

【請求項 13】 請求項 12 記載の低誘電率膜を有する電子部品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、組成物、その組成物を用いた低誘電率膜の形成方法、低誘電率膜及びその低誘電率膜を有する電子部品に関する。より詳しくは、半導体素子用の層間絶縁膜等として有用な低誘電率膜を形成するための組成物、その組成物を用いた低誘電率膜の形成方法とその形成方法により得られる低誘電率膜及びその低誘電率膜を有する半導体装置、多層配線板等の電子部品に関する。

【0002】

【従来技術】

L S I の高集積化による配線の微細化にともない、配線間容量の増大による信号遅延時間の増大が問題となってきた。

従来から、比誘電率 4.2 程度の C V D 法による $S i O_2$ 膜が層間絶縁膜として用いられてきたが、デバイスの配線間容量を低減し、L S I の動作速度を向上するため、より低誘電率な膜が求められている。

低誘電率膜としては、比誘電率 3.5 程度の $S i O F$ 膜 (C V D 法)、比誘電率 2.5 ~ 3.0 の有機 S O G (Spin On Glass)、有機ポリマー等が現在実用化の段階にきている。それに対し、今後必要とされる比誘電率 2.5 以下の材料については、フッ素樹脂、多孔質膜等が提案されているが、L S I の層間絶縁膜として十分な特性を有する材料は開発されていないのが現状である。

【0003】

フッ素樹脂は、2 程度の比誘電率を有することから、低誘電率材料として期待されているが、 T_g が 300℃ 以下であるため、そのままでは L S I の層間絶縁膜への適用は困難である。この問題を解決する方法として、特開平 9-143420 号公報に示される様なフッ素樹脂とポリシロキサンとの複合膜が提案されている。この方法では比誘電率 2.5 以下の絶縁膜を得る事が可能であるが、フッ素樹脂の熱分解開始温度が 400℃ 以下であるため、将来 L S I のプロセス温度が低温化しても十分なマージンがないという問題がある。

【0004】

多孔質膜は、比誘電率 2.5 以下を達成可能な技術として注目されている。多孔質膜の形成方法としては、特公平 6-12790 号公報に示されるようなポリスチレンまたはポリエチレン等の有機ポリマーを含む有機ポリシロキサン系塗布溶液を塗布し熱処理する方法や、特開平 10-25359 号公報に示されるような、ポリシロキサン前駆体中にポリマー粒子を分散させる方法が提案されている。しかし、これらの方法は、多孔質膜を形成するためにポリマー粒子をポリシロキサンの膜中に分散させ、その後ポリマー粒子を加熱により除去しているため、得られる多孔質膜の孔の大きさを 0.1 μm 以下に制御するのは困難である。今

後の微細化したLSIでは配線幅は0.1~0.5 μ m程度になると予想されるため、0.1 μ m以上の大きさの孔を有する多孔質膜は層間絶縁膜としては用いることができない。

【0005】

この問題を解決するため、有機ポリマーとポリシロキサンがともに溶剤に溶解した組成物から多孔質膜を形成する方法が特開平10-158012号公報、特開平11-217458号公報に示されている。しかし、特開平10-158012号公報に示されている方法では、有機ポリマーとポリシロキサンの溶液を基材に塗布した後、低温で塩基触媒を用いてゲル化させる工程を必要とするため、工程数が増え、膜質の制御も難しいという問題がある。また、特開平11-217458号公報に示されている方法は、有機ポリマーとして耐熱性の高いフッ素樹脂を用いているため、有機ポリマーを完全に分解するためには、高温（450℃程度）で長時間の熱処理が必要となる。

【0006】

配線材料として、従来から用いられているAl配線を用いた場合には、450℃の処理温度は許容範囲であるが、長時間の熱処理は、生産性を低下させる。また、最近では、配線材料としてCuが適用されはじめているが、Cu配線を用いた場合には、許容される処理温度が低下（400℃程度）するため、この方法は適用が難しい。

結局、比誘電率が2.5以下で、400℃程度で形成可能でかつ、微細な配線を有するLSI等の半導体装置や多層配線板の層間絶縁膜として適用可能な低誘電率膜の形成方法は、現在のところ見出されていない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

請求項1~8記載の発明は、400℃程度の加熱で形成可能でかつ、微細な配線を有するLSI等の半導体装置や多層配線板の層間絶縁膜として適用可能な比誘電率が2.5以下の低誘電率膜を得ることができる組成物を提供するものである。

請求項9~11記載の発明は、400℃程度の加熱で、微細な配線を有するL

S I 等の半導体装置や多層配線板の層間絶縁膜として適用可能な比誘電率が 2.5 以下の低誘電率膜を歩留まりよく簡便に得ることができる低誘電率膜の形成方法を提供するものである。

【0008】

請求項 1 2 記載の発明は、微細な配線を有する L S I 等の半導体装置や多層配線板の層間絶縁膜として適用可能な比誘電率が 2.5 以下の低誘電率膜を提供するものである。

請求項 1 3 記載の発明は、前記の低誘電率膜を有してなる信号遅延の少ない、高品位、高信頼性の L S I 等の半導体装置、多層配線板などの電子部品を提供するものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明は、(a) 熱分解性ポリマー及び (b) シロキサンオリゴマーが (c) 有機溶剤に均一に溶解してなる組成物に関する。

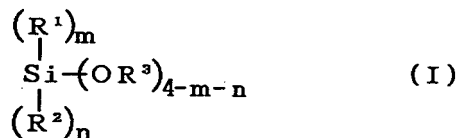
また、本発明は、(a) 熱分解性ポリマー、
(b) シロキサンオリゴマー及び
(c 1) (a) と (b) の両方が溶解する有機溶剤
を含んでなる組成物に関する。

【0010】

また、本発明は、(b) シロキサンオリゴマーが、非加水分解性の有機基を有する化合物であ前記の組成物に関する。

また、本発明は、(b) のシロキサンオリゴマーが、下記一般式 (I)

【化 2】



(式中、 R^1 及び R^2 は同一または相異なる非加水分解性基を示し、 R^3 は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を示し、 m 及び n は $0 \leq m+n \leq 3$ を満たすように選ばれる 0 ~ 3 の整数である)

で表されるアルコキシシラン類の加水分解縮合物である前記の組成物に関する。

【0011】

また、本発明は、(a) 熱分解性ポリマーが、空気気流下、30℃以下から昇温速度 20℃/min で熱重量分析を行った時の、150℃の重量に対する 250℃における重量減少が 5%未満のポリマーである前記の組成物に関する。

また、本発明は、(a) 熱分解性ポリマーが、空気気流下、30℃以下から昇温速度 20℃/min で熱重量分析を行った時の、150℃の重量に対する 400℃における重量減少が 80%以上であるポリマーである前記の組成物に関する。

また、本発明は、(a) 熱分解性ポリマーが、フッ素を含まないポリマーである前記の組成物に関する。

また、本発明は、(a) 熱分解性ポリマーが、メタクリル系ポリマー又はアクリル系ポリマーである前記の組成物に関する。

【0012】

また、本発明は、前記の組成物を基材に塗布し、熱分解性ポリマーとシロキサンオリゴマーが均一に相溶した複合膜を形成した後、加熱により、シロキサンオリゴマーの縮合反応と熱分解性ポリマーの除去を行うことを特徴とする低誘電率膜の形成方法に関する。

また、本発明は、前記の組成物を基材に塗布し、熱分解性ポリマーとシロキサンオリゴマーが均一に相溶した複合膜を形成した後、熱分解性ポリマーが残存する状態でシロキサンオリゴマーを架橋させる第一の加熱工程と、熱分解性ポリマーを除去する第二の加熱工程を行うことを特徴とする低誘電率膜の形成方法に関する。

また、本発明は、第一の加熱工程の温度が 80～350℃で、第二の加熱工程の温度が 350～500℃である前記の低誘電率膜の形成方法に関する。

【0013】

また、本発明は、前記の低誘電率膜の形成方法によって形成される低誘電率膜に関する。

また、本発明は、前記の低誘電率膜を有する電子部品に関する。

【0014】

【発明の実施の形態】

本発明における（a）熱分解性ポリマーとしては、例えば、アクリル系ポリマー、メタクリル系ポリマー、ポリエステル系ポリマー、ポリエーテル系ポリマー、ビニル系ポリマー、ポリイミド系ポリマー、フッ化ビニリデン系ポリマー、含フッ素ビニル系ポリマー、溶媒可溶性パーフルオロポリマー等が挙げられる。これらは、単独で又は2種以上を組み合わせ使用される。

【0015】

（a）熱分解性ポリマーの分解温度は、熱重量分析を用いて確認できる。本発明では、以下の装置、条件を用いて、（a）熱分解性ポリマーの熱重量分析を行い、分解温度を確認した。

装置：TG-DTA 6200（セイコー電子製）

昇温開始温度：30℃以下

昇温速度：20℃/min

サンプル量：10mg

雰囲気：空気 200ml/min

なお、（a）熱分解性ポリマー分解開始前の基準とする重量は、昇温途中の150℃での重量とした。150℃以下での重量減少は、吸着した水分等の除去により起こり、（a）熱分解性ポリマーの分解以外の要因によるものとした。

【0016】

250℃での重量減少が5%以上の（a）熱分解性ポリマーの例としては、テトラメチレンオキシド、ポリエチレングリコール等のポリエーテル系ポリマーが挙げられる。

250℃での重量減少が5%未満の（a）熱分解性ポリマーの例としては、ポリ酢酸ビニルのようなビニルエステル系ポリマー、ポリメチルメタクリレートのようなメタクリル酸エステル系ポリマー、ポリメチルアクリレートのようなアクリル酸エステル系ポリマー、ポリビニルアルコール、ポリエチレンイミン、フッ素樹脂等が挙げられる。

【 0 0 1 7 】

250℃での重量減少が5%未満で、400℃における重量減少が80%以上の（a）熱分解性ポリマーとしては、ポリメチルメタクリレートのようなメタクリル酸エステル系ポリマー、ポリメチルアクリレートのようなアクリル酸エステル系ポリマー、ポリエチレンイミン等が挙げられる。

中でも、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレートのようなメタクリル酸エステル系ポリマー、アクリル酸エステル系ポリマーでは、250℃での重量減少は2%未満で、400℃における重量減少が90%以上であり、本発明の組成物に用いる（a）熱分解性ポリマーとして特に優れている。

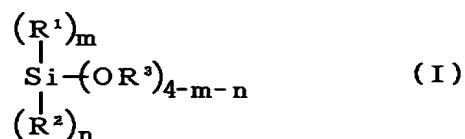
【 0 0 1 8 】

フッ素樹脂は400℃程度の耐熱性を有するため、加熱温度400℃程度ではポリマーの除去に長時間の加熱が必要となり、実用性が劣る傾向がある。従って（a）熱分解性ポリマーとしてフッ素を含まないポリマーが好ましい。

【 0 0 1 9 】

本発明における（b）ポリシロキサンオリゴマーとしては、例えば、下記一般式（I）

【化 3】



（式中、 R^1 及び R^2 は同一または相異なる非加水分解性基を示し、 R^3 は炭素数1～6のアルキル基を示し、 m 及び n は $0 \leq m+n \leq 3$ を満たすように選ばれる0～3の整数である）

で表されるアルコキシシラン類の加水分解縮合物等が挙げられる。加水分解縮合物は、部分的に加水分解縮合したものでもよく、全部が加水分解縮合したものでもよい。

【 0 0 2 0 】

上記非加水分解性基としては、入手容易性から炭素数1～14の非加水分解性基が好ましい。非加水分解性基としては、 γ -グリシドキシプロピル基、 γ -ア

ミノプロピル基、アミノフェニル基、N-フェニル- γ -アミノプロピル基等の反応性基を有する有機基、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基、ビニル基等のアルケニル基、フェニル基、トリル基等のアリール基、トリフルオロメチル基、トリフルオロプロピル基、ペンタフルオロブチル基、ノナフルオロヘキシル基、トリデカフルオロオクチル基、ヘプタデカフルオロデシル基、ヘプタデカフルオロウンデシル基等の含フッ素アルキル基などが挙げられる。上記の非加水分解性基の中でもアルキル基および、アリール基は特に好ましい。アルキル基及びアリール基は耐熱性が高く疎水性であるため、これらを用いることにより高耐熱性で低吸湿性の低誘電率膜が得られる。

【0021】

本発明における加水分解縮合物は、一般式 (I) で $m+n=0$ の加水分解縮合物、 $m+n=1$ の加水分解縮合、 $m+n=2$ の加水分解縮合及び $m+n=3$ の加水分解縮合よりなる群から選ばれる 1 種又は 2 種以上を組み合わせたものとする。

ただし、当然ながら $m+n=3$ であるアルコキシシラン類は、分子内に加水分解基を 1 つしか有しておらず、これ単独では加水分解縮合物を形成しえないので、 $m+n=3$ であるアルコキシシラン類は、溶液中でのアルコキシシラン類の加水分解縮合物の過剰な反応を抑制するなどの目的で、 $m=n=0$ のアルコキシシラン類、 $m+n=1$ のアルコキシシラン類又は $m+n=2$ のアルコキシシラン類と併用される。 $m+n=3$ であるアルコキシシラン類は、全アルコキシシラン類に対して 10 モル% 以下であることが好ましい。

【0022】

また、非加水分解性基を有さない $m=n=0$ のアルコキシシラン類を適当に加えることで、得られる低誘電率膜の機械強度が向上できる。しかし、 $m=n=0$ のアルコキシシラン類の割合が多くなると、得られる膜の誘電率が高くなり、吸湿も増大する。従って、 $m=n=0$ のアルコキシシラン類の添加量は、膜の機械強度と誘電率、吸湿のバランスから決定するのが好ましい。好ましい添加量としては、非加水分解性基を有するアルコキシシラン 1 モルに対し、 $m=n=0$ のアルコキシシラン類 0.1 ~ 0.7 モルである。

【 0 0 2 3 】

これらのアルコキシシラン類の具体例を以下に示す。

テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン等のテトラアルコキシシラン類、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン等のモノアルキルトリアルコキシシラン類、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン等のモノアリールトリアルコキシシラン類、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のモノアルケニルトリアルコキシシラン類、トリフルオロメチルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、ペンタフルオロブチルトリメトキシシラン、ノナフルオロヘキシルトリメトキシシラン、トリデカフルオロオクチルトリメトキシシラン、ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン、ヘプタデカフルオロデシルメチルジメトキシシラン、ヘプタデカフルオロウンデシルトリメトキシシラン、（４－ペルフルオロブチルフェニル）トリメトキシシラン、（４－ペルフルオロヘキシルフェニル）トリメトキシシラン、（４－ペルフルオロオクチルフェニル）トリメトキシシラン等の含フッ素アルコキシシラン類、 γ －グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ －グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等のエポキシシラン類、 γ －アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 γ －アミノプロピルトリエトキシシラン等の脂肪族アミノシラン類、アミノフェニルトリメトキシシラン、アミノフェニルトリエトキシシラン、N－フェニル－ γ －アミノプロピルトリメトキシシラン等の含芳香環アミノシラン類などが挙げられる。これらは、単独で又は２種以上を組み合わせ使用される。

【 0 0 2 4 】

アルコキシシラン類の縮合反応は、常法により行うことができ、例えば、アルコキシシラン類を、溶剤及び触媒の存在下に、水を添加して加水分解縮合反応させる方法がある。

この場合、必要に応じて加熱を行ってもよい。触媒としては塩酸、硝酸、硫酸等の無機酸、ギ酸、シュウ酸、酢酸等の有機酸が使用できる。通常、加水分解縮合物の重量平均分子量（ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）により求め標準ポリスチレン換算した値）が５００～１００００の範囲であることが

、熱分解性ポリマーとの相溶性、溶剤への溶解性の観点から好ましい。ついで必要に応じて系内に存在する水を蒸留などにより除去し、さらに触媒をイオン交換樹脂などで除去してもよい。

【0025】

(a) 熱分解性ポリマーと (b) シロキサンオリゴマーの混合溶液の調製方法は、結果として均一な溶液が作成できれば特に限定されず、次の (1) ~ (3) の方法が例示される。

(1) (a) 熱分解性ポリマーの溶液と、(b) シロキサンオリゴマーの溶液とをあらかじめ別途調製し、両者を混合する方法。この場合、(b) シロキサンオリゴマーの溶液は、(a) 熱分解性ポリマーの溶液と相溶する溶剤中で直接作製する場合と、(a) 熱分解性ポリマーの溶液と相溶しない溶剤中で合成した後、公知の溶剤置換法により相溶性のある溶剤の溶液とする場合がある。後者は、(a) 熱分解性ポリマーの溶液と相溶する溶剤中ではアルコキシシラン類の加水分解縮合反応が十分に進行しない場合、または縮合物の重合度を制御しにくい場合などに用いられる。

(2) アルコキシシラン類を、あらかじめ調製した (a) 熱分解性ポリマーの溶液に溶解させ、その溶液中で加水分解縮合反応を行う方法。

(3) (b) シロキサンオリゴマーの溶液をあらかじめ調製し、そこに (a) 熱分解性ポリマーを添加して溶解する方法。

【0026】

(a) 熱分解性ポリマーと、(b) シロキサンオリゴマーの使用量の比率は、目的に合わせて任意の割合に設定でき、通常、(a) 熱分解性ポリマー 100 重量部に対して (b) シロキサンオリゴマーを 10 ~ 1000 重量部配合するのが好ましく、60 ~ 450 重量部配合するのがより好ましい。ただし、ここでの

(b) シロキサンオリゴマーの重量は、加水分解性基が全て縮合して Si-O-Si の結合を形成したと仮定して計算した値である。

(b) シロキサンオリゴマーの割合が少なすぎると、得られる低誘電率膜の機械強度が低下する傾向があり、多すぎると得られる膜の比誘電率が増大する傾向がある。

【0027】

(a) 熱分解性ポリマーは官能基を有してもよいが、官能基が (b) シロキサンオリゴマーの加水分解性基及び加水分解により生成するシラノール基と架橋反応するのは好ましくない。(a) 熱分解性ポリマーと、(b) シロキサンオリゴマーの架橋が起きると、加熱により (a) 熱分解性ポリマーを除去した後にシラノール基が生成し、膜の低誘電性、低吸湿性が損なわれる。

(a) 熱分解性ポリマーの官能基が、(b) シロキサンオリゴマーの加水分解性基及び加水分解により生成するシラノール基と架橋反応しないで、官能基の極性による相互作用のみが起こる場合には、(a) 熱分解性ポリマーと、(b) シロキサンオリゴマーの相溶性が良くなり、より均質な低誘電率膜が得られる。

【0028】

本発明における (c) 有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール系、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHOH}$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 等の含フッ素アルコール、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル等の酢酸エステル系、 γ -ラクトン等のラクトン系、エチレングリコールモノメチルアセテート、エチレングリコールジアセテート等のグリコールアセテート系溶媒、N-メチル-2-ピロリドン等のアミド系溶剤、グリコールエーテル系溶剤などが挙げられる。これらは、単独で又は2種以上を組み合わせ使用される。

これらの (c) 有機溶剤のうちで、(a) 熱分解性ポリマー及び (b) シロキサンオリゴマーの両方を溶解する有機溶剤 (c1) を用いることが好ましい。

(c) 有機溶剤の使用量は、所望の溶液粘度またはコーティング膜の膜厚などの観点から適宜選択すればよいが、例えば、膜厚 $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ のコーティング膜をスピンコート法にて得ようとする場合、組成物の固形分濃度が $1 \sim 20$ 重量%となるような量を使用することが好ましい。

【0029】

本発明の組成物による低誘電率膜の形成は、例えば、組成物を基材に塗布し、(a) 熱分解性ポリマーと (b) シロキサンオリゴマーが均一に相溶した複合膜を形成した後、加熱により、(b) シロキサンオリゴマーの縮合反応と (a) 熱

分解性ポリマーの除去する方法により行うことができる。

この方法では、塗布後の加熱工程において、(a)熱分解性ポリマーが膜中に存在した状態で、(b)シロキサンオリゴマーの縮合が起き、ポリシロキサンのネットワークが形成されることが重要である。ポリシロキサンのネットワーク形成前に、(a)熱分解性ポリマーの分解が開始する場合には、(a)熱分解性ポリマーの分解により膜の収縮が起こり、得られる膜の低誘電性が損なわれる可能性がある。

【0030】

高耐熱で低吸湿な低誘電率膜を得るためには、(b)シロキサンオリゴマーとして非加水分解性基を有するものを用いるのが好ましい。このような(b)シロキサンオリゴマーを塩基性触媒を用いずに加熱した場合、縮合が始まるのは150℃以上である。また、縮合が進み、ポリシロキサンのネットワークが形成されて膜の構造がほぼ決定するのは250℃以上である。従って、本発明において、高耐熱で低吸湿な低誘電率膜を得るためには、(a)熱分解性ポリマーは、その分解開始温度は150℃以上のものが好ましく、250℃以上のものがより好ましい。かかる観点から(a)熱分解性ポリマーが、空気気流下、30℃以下から昇温速度20℃/minで熱重量分析を行った時、150℃の重量に対する250℃における重量減少が5%未満のポリマーであることが好ましく、また、150℃の重量に対する400℃における重量減少が80%以上であるポリマーであることが好ましい。

【0031】

また、本発明の方法により低誘電率膜を得るためには、加熱により(a)熱分解性ポリマーを十分に除去することが好ましい。(a)熱分解性ポリマーの除去が不完全な場合には、得られ膜の低誘電性が損なわれやすい。

【0032】

本発明をLSIの層間絶縁膜の形成に適用する場合、適用される加熱温度は配線材料によって異なる。従来のAl配線を用いた場合の加熱温度は400℃～450℃で、将来、Cu配線を用いた場合の加熱温度は380～430℃程度と予想される。従って、Cu配線を用いるLSIに本発明を適用する場合、400℃

以下で (a) 熱分解性ポリマーが充分除去されることが好ましい。また、A1 配線を用いた場合も、400℃以下で (a) 熱分解性ポリマーが除去されることが、加熱温度による誘電率の変化が小さくなるため好ましい。

【0033】

本発明の組成物の塗布方法としては、スピコート法、ディッピング法、ポッティング法、ダイコート法、スプレーコート法等が挙げられ、コーティング対象である物品の形状、必要膜厚などから適宜選択すればよい。本発明の組成物を、半導体素子層間絶縁膜に適用する場合、膜厚の面内分布の均一性からスピコート法が好ましい。多層配線板層間絶縁膜に適用する場合、スピコート法とともに、より高い液歩留りである方法として、ダイコート法が好ましい。

【0034】

塗膜を形成するためには、(c) 有機溶剤を揮発させるため及び (a) 熱分解性ポリマーが膜中に存在した状態で (b) シロキサンオリゴマーを縮合させるために、塗布後のベークを実施するのが好ましい。ベーク条件は、塗布膜厚などにより適宜選択すればよいが、溶剤の乾燥のためには、80～200℃、(b) シロキサンオリゴマーの縮合反応のためには200～350℃のベークを行うのが好ましい。また、ベークにはホットプレートを用いるのが好ましい。

【0035】

(b) シロキサンオリゴマーを充分縮合させ、未反応のアルコキシ基またはシラノール基が残存しないようにし、かつ、(a) 熱分解性ポリマーを充分除去するためには、350～500℃の最終硬化が好ましい。未反応のアルコキシ基またはシラノール基は、それ自体が塗膜の比誘電率を上昇させる原因となり、さらには吸水部位となりうることで水による比誘電率の上昇の原因となるために、塗膜中に残存しないことが望ましい。最終硬化は、ホットプレート又は炉を用いて行うのが好ましい。

【0036】

本組成物より形成した低誘電率膜を半導体素子及び多層配線板の層間絶縁膜として適用することにより、低誘電率、高絶縁耐圧といった優れた電気特性、信号伝搬遅延時間の低減などの高性能化を達成できる。また、本発明は、半導体素子

にCu配線を用いることでプロセス温度が低温化した場合にも適用可能である。

【0037】

本発明における半導体素子とは、ダイオード、トランジスタ、化合物半導体、サーミスタ、バリスタ、サイリスタなどの個別半導体、DRAM（ダイナミック・ランダム・アクセス・メモリ）、SRAM（スタティック・ランダム・アクセス・メモリ）、EPROM（イレイザブル・プログラマブル・リード・オンリー・メモリ）、マスクROM（マスク・リード・オンリー・メモリ）、EEPROM（電気的・イレイザブル・プログラマブル・リード・オンリー・メモリ）、フラッシュメモリなどの記憶素子、マイクロプロセッサ、DSP、ASICなどの理論回路素子、MMIC（モノリシック・マイクロウェーブ集積回路）に代表される化合物半導体などの集積回路素子、混成集積回路（ハイブリッドIC）、発光ダイオード、電荷結合素子などの光電変換素子などを意味する。

【0038】

本発明における多層配線板とは、MCMなどの高密度配線板を含む。本発明の組成物より形成した塗膜を層間絶縁膜として適用することにより、上記と同じく信号伝搬遅延時間の低減などの高性能化と同時に高信頼性化を達成できる。

【0039】

【実施例】

以下、実施例により本発明を説明する。

【0040】

製造例1

〔モノメチルトリメトキシシラン1モルに対し、テトラメトキシシランを0.4モルの比率で用いて、加水分解縮合反応により得られたシロキサンオリゴマーの溶液①；溶媒γ-ブチラクトン〕

フラスコ内でモノメチルトリメトキシシラン、テトラメトキシシランと溶媒のγ-ブチラクトンを混合し、攪拌を行いながら水で希釈した酢酸を滴下し、反応を行った。この時の実験室の気温は23℃で、フラスコの温度制御は行わなかった。添加した水の量は、用いたアルコキシシランのアルコキシ基と等モルで、酢酸はアルコキシシラン1.0モルに対し、0.01モルとした。塗布液の濃度

は、不揮発分濃度が20重量%になるように調整した。ここで、不揮発分濃度の計算は、シロキサンオリゴマーの加水分解性基が全て縮合して $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ の結合を形成したと仮定して計算した重量を用いており、以下では全て同じ計算方法を用いる。水と触媒の滴下終了後、2時間程度攪拌を行った後、密閉容器に移して23℃で2日間放置した。その時のシロキサンオリゴマーの分子量をGPCで測定した結果、ポリスチレン換算の数平均分子量は、1500程度であった。その後は冷凍庫（-18℃）で保管を行った。

【0041】

製造例2

【モノメチルトリメトキシシラン1モルに対し、テトラメトキシシランを0.4モルの比率で用いて、加水分解縮合反応により得られたシロキサンオリゴマーの溶液②；溶媒プロピレングリコールモノプロピルエーテル】

同じ方法で、溶媒をプロピレングリコールモノプロピルエーテルとしたシロキサンオリゴマーの溶液②を作製した。得られたシロキサンオリゴマーの分子量をGPCで測定した結果、ポリスチレン換算の数平均分子量は、1500程度であった。合成後は冷凍庫（-18℃）で保管を行った。

【0042】

製造例3

ポリスチレン換算の重量平均分子量120,000のポリメチルメタクリレート（PMMA）をγ-ブチラクトンに溶解し、ポリマー濃度10重量%の溶液③を得た。

【0043】

製造例4

ポリスチレン換算の重量平均分子量12,800のポリ酢酸ビニル（PVAc）をプロピレングリコールモノプロピルエーテルに溶解し、ポリマー濃度10重量%の溶液④を得た。

【0044】

実施例1

シロキサンオリゴマー溶液①100gとポリマー溶液③133gを混合し、フ

ラスコ内で1時間攪拌した。その後1日室温放置して溶液Aを得た。この組成物の不揮発分濃度は約14重量%で、シロキサンオリゴマーとポリマーの重量比はポリマー100重量部に対してシロキサンオリゴマー150重量部である。

【0045】

実施例 2

シロキサンオリゴマー溶液①100gとポリマー溶液③50gを混合しフラスコ内で1時間攪拌した。その後1日室温放置して溶液Bを得た。この組成物の不揮発分濃度は約17重量%である。シロキサンオリゴマーとポリマーの重量比はポリマー100重量部に対してシロキサンオリゴマー400重量部である。

【0046】

実施例 3

シロキサンオリゴマー溶液②100gとポリマー溶液④133gを混合しフラスコ内で1時間攪拌した。その後1日室温放置して溶液Cを得た。この組成物の不揮発分濃度は約14重量%で、シロキサンオリゴマーとポリマーの重量比はポリマー100重量部に対してシロキサンオリゴマー150重量部である。

【0047】

実施例 4

シロキサンオリゴマー溶液②100gとポリマー溶液④50gを混合しフラスコ内で1時間攪拌した。その後1日室温放置して溶液Dを得た。この組成物の不揮発分濃度は約17重量%である。シロキサンオリゴマーとポリマーの重量比はポリマー100重量部に対してシロキサンオリゴマー400重量部である。

【0048】

比較例 1～2、実施例 5～8

シロキサンオリゴマー溶液①、シロキサンオリゴマー溶液②、塗布溶液A、塗布溶液B、塗布溶液C及び塗布溶液Dを用いてスピンコート法により塗布膜の形成を行った。基板はベアのシリコンウエハーを用いた。塗布回転数は、最終硬化後(400～450℃)の膜厚が、4500～5000Å程度になるように各塗布液ごとに調整した。スピンコート後は、ホットプレートで150℃/30sec、250℃/30secのバークを連続して行った。最終硬化は、縦型炉を用いて

窒素雰囲気中で、400、425、450℃/1hrの処理を行った。

【0049】

得られた膜の比誘電率の測定を行った。比誘電率は、直径2mmのAl電極を膜上に形成し、Al電極とシリコンウエハーで形成されるキャパシターの容量を測定し、膜厚とAl電極の面積から計算した。容量測定はインピーダンスアナライザを用いて10kHzで行った。また、膜厚は、エリブソメトリーを用いて測定した。比誘電率の測定結果を表1に示す。

【0050】

【表1】

表 1

	使用した溶液	比 誘 電 率		
		400℃	425℃	450℃
比較例1	溶液①	3.1	3.0	2.9
比較例2	溶液②	3.1	3.0	2.9
実施例5	溶液A	2.2	2.1	2.1
実施例6	溶液B	2.6	2.5	2.5
実施例7	溶液C	2.7	2.5	2.3
実施例8	溶液D	3.0	2.7	2.6

【0051】

ポリマー溶液③、④に用いたPMMAとPVAcの熱重量分析を行った。測定条件を以下に示す。

装置：TG-DTA6200（セイコー電子製）

昇温開始温度：30℃以下

昇温速度：20℃/min

サンプル量：10mg

雰囲気：空気 200ml/min

【0052】

ポリマーの分解によらない重量減少の影響を避けるため、150℃での重量を基準に、250℃と400℃での重量減少率を測定結果から計算した。その結果

を表 2 に示す。

【 0 0 5 3 】

【表 2】

表 2

ポリマー	重 量 減 少 率	
	250℃	400℃
PMMA	0%	93%
PVAc	0%	71%

【 0 0 5 4 】

実施例 5～8 の塗布溶液 A、B、C、D を用いて作製した膜の比誘電率は、比較例 1～2 の溶液①、②を用いて同じ温度で作製した膜の比誘電率より小さい結果が得られた。また、シロキサンオリゴマーに対するポリマーの比率が大きい方が比誘電率は低下した。

【 0 0 5 5 】

熱分解性ポリマーとして PMMA を用いた場合（実施例 5～6）と PVAc を用いた場合（実施例 7～8）を比較すると、PMMA を用いた場合の方が、最終硬化温度による比誘電率の変化が小さい結果が得られた。また、表 2 に示す熱重量分析の結果から分かるように、PMMA の方が 400℃での重量減少が大きい。従って、PVAc よりも PMMA の方がより低温でポリマーが除去されるため、硬化温度による比誘電率の変化が小さくなったと考えられる。

【 0 0 5 6 】

実施例 5～8 で形成した膜の吸湿の影響を確認するため、膜を形成したウエハーを気温 23℃、湿度 40% に制御された部屋に 1 週間放置し、再度誘電率の測定を行った。その結果、誘電率の増加は最大で 0.1 であった。この結果は得られた膜が低吸湿であることを示している。

【 0 0 5 7 】

実施例 5～8 で形成した膜の断面を、電子顕微鏡を用いて倍率 10 万倍で観察した。その結果、多孔質膜と呼ばれる膜に見られるような明瞭な孔は観察されないことが分かった。現状では微細な孔を観察する有効な手段は無いが、膜中に孔

が形成されているとしても、大きさは $0.01\mu\text{m}$ 以下と考えられる。従って、得られた膜は、配線幅が $0.1\mu\text{m}$ 程度まで微細化したLSIにも適用が可能である。

【0058】

実施例5～8では、シロキサンオリゴマー溶液と熱分解性ポリマー溶液を別々に調製してから、両者を混合して塗布液を作製した例を示したが、熱分解性ポリマーを溶解した溶液中でアルコキシシランの加水分解縮合を行い、塗布液を作製しても、得られた結果は同じであった。

【0059】

【発明の効果】

請求項1～8記載の組成物は、 400°C 程度の加熱で形成可能でかつ、微細な配線を有するLSI等の半導体装置や多層配線板の層間絶縁膜として適用可能な比誘電率が2.5以下の低誘電率膜を得ることができるものである。

請求項9～11記載の低誘電率膜の形成方法は、 400°C 程度の加熱で、微細な配線を有するLSI等の半導体装置や多層配線板の層間絶縁膜として適用可能な比誘電率が2.5以下の低誘電率膜を歩留まりよく簡便に得ることができるものである。

【0060】

請求項12記載の低誘電率膜は、微細な配線を有するLSI等の半導体装置や多層配線板の層間絶縁膜として適用可能な比誘電率が2.5以下のものである。

請求項13記載の電子部品は、前記の低誘電率膜を有してなる信号遅延の少ない、高品位、高信頼性のものである。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 400℃程度の加熱で形成可能でかつ、微細な配線を有するLSI等の半導体装置や多層配線板の層間絶縁膜として適用可能な比誘電率が2.5以下の低誘電率膜を得ることができる組成物、400℃程度の加熱で、微細な配線を有するLSI等の半導体装置や多層配線板の層間絶縁膜として適用可能な比誘電率が2.5以下の低誘電率膜を歩留まりよく簡便に得ることができる低誘電率膜の形成方法、微細な配線を有するLSI等の半導体装置や多層配線板の層間絶縁膜として適用可能な比誘電率が2.5以下の低誘電率膜及び前記の低誘電率膜を有してなる信号遅延の少ない、高品位、高信頼性のLSI等の半導体装置、多層配線板などの電子部品を提供する。

【解決手段】 (a) 熱分解性ポリマー及び (b) シロキサンオリゴマーが (c) 有機溶剤に均一に溶解してなる組成物、(a) 熱分解性ポリマー、(b) シロキサンオリゴマー及び (c1) (a) と (b) の両方が溶解する有機溶剤を含んでなる組成物、この組成物を基材に塗布し、熱分解性ポリマーとシロキサンオリゴマーが均一に相溶した複合膜を形成した後、加熱により、シロキサンオリゴマーの縮合反応と熱分解性ポリマーの除去を行うことを特徴とする低誘電率膜の形成方法、この組成物を基材に塗布し、熱分解性ポリマーとシロキサンオリゴマーが均一に相溶した複合膜を形成した後、熱分解性ポリマーが残存する状態でシロキサンオリゴマーを架橋させる第一の加熱工程と、熱分解性ポリマーを除去する第二の加熱工程を行うことを特徴とする低誘電率膜の形成方法、この低誘電率膜の形成方法によって形成される低誘電率膜並びにこの低誘電率膜を有する電子部品。

【選択図】 なし

特平 1 1 - 2 6 1 3 9 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 4 4 5 5]

1. 変更年月日	1 9 9 3 年 7 月 2 7 日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都新宿区西新宿 2 丁目 1 番 1 号
氏 名	日立化成工業株式会社

THIS PAGE BLANK (USPTO)